

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019292

International filing date: 16 December 2004 (16.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-427035
Filing date: 24 December 2003 (24.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

16.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 4 日
Date of Application:

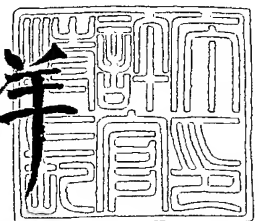
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 2 7 0 3 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 2 7 0 3 5]

出 願 人 トヨタ自動車株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 0 3 9 7 3

【書類名】 特許願
【整理番号】 PA14G167
【提出日】 平成15年12月24日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 H01M 8/02
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 青山 智
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 伊藤 直樹
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 飯島 昌彦
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 荻野 温
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 木村 憲治
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 佐藤 博道
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 伊澤 康浩
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 井口 哲
【特許出願人】
 【識別番号】 000003207
 【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社
【代理人】
 【識別番号】 110000028
 【氏名又は名称】 特許業務法人 明成国際特許事務所
 【代表者】 下出 隆史
 【電話番号】 052-218-5061
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 133917
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0105457

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

プロトン伝導性を有する電解質層の面上に配設されると共に水素透過性金属を備える水素透過性金属層を有する燃料電池であって、

該燃料電池は、高温になる高温部分と、該高温部分よりも低温になる低温部分とを有し

、
前記水素透過性金属層は、前記高温部分に対応する高温領域と、前記低温部分に対応する低温領域とで、組成および／または構成成分の配置状態が異なる燃料電池。

【請求項 2】

請求項 1 記載の燃料電池であって、

前記水素透過性金属層は、少なくとも前記低温領域では、異種の水素透過性金属から成る層を複数積層して構成され、

前記高温領域における前記組成および／または構成成分の配置状態は、前記低温領域に比べて、前記高温領域における前記異種の水素透過性金属から成る層間の金属拡散に起因する性能低下を抑制する

燃料電池。

【請求項 3】

請求項 1 記載の燃料電池であって、

前記高温領域は、前記低温領域に比べて水素透過量が少ない

燃料電池。

【請求項 4】

請求項 3 記載の燃料電池であって、

前記水素透過性金属層は、5 族金属または 5 族金属を含む合金から成る基材層と、該基材層の少なくともガスが供給される側の面に形成されたパラジウムまたはパラジウム合金からなる被覆層と、を備え、

前記高温領域は、前記低温領域に比べて、前記基材層における 5 族金属の含有割合が低い

燃料電池。

【請求項 5】

請求項 2 または 3 記載の燃料電池であって、

前記水素透過性金属層は、5 族金属または 5 族金属を含む合金から成る基材層と、該基材層の少なくともガスが供給される側の面に形成されたパラジウムまたはパラジウム合金からなる被覆層と、少なくとも前記高温領域において前記基材層と前記被覆層との間に配設され異種金属の拡散を抑制する拡散抑制層と、を備え、

前記高温領域における金属拡散は、前記低温領域における金属拡散に比べて、前記拡散抑制層によってより強く抑制される

燃料電池。

【請求項 6】

請求項 2 または 3 記載の燃料電池であって、

前記高温領域は、パラジウムまたはパラジウム合金により均質に形成されており、

前記低温領域は、5 族金属または 5 族金属を含む合金から成る基材層と、該基材層の少なくともガスが供給される側の面に形成されたパラジウムまたはパラジウム合金からなる被覆層と、を備える

燃料電池。

【請求項 7】

請求項 2 または 3 記載の燃料電池であって、

前記水素透過性金属層は、5 族金属または 5 族金属を含む合金から成る基材層と、該基材層の少なくともガスが供給される側の面に形成されたパラジウムまたはパラジウム合金からなる被覆層と、を備え、

前記高温領域は、前記低温領域に比べて、前記被覆層が厚く形成されている燃料電池。

【請求項 8】

請求項 1 記載の燃料電池であって、

前記低温領域における前記組成および／または構成成分の配置状態は、前記高温領域に比べて、前記低温領域における低温下での水素脆化を抑制する

燃料電池。

【請求項 9】

請求項 8 記載の燃料電池であって、

少なくとも前記低温領域は、水素透過性を示す金属を含有する合金によって形成され、該低温領域は、前記高温領域に比べて、前記水素透過性を示す金属の含有割合が低い燃料電池。

【請求項 10】

請求項 1 ないし 9 いずれか記載の燃料電池であって、

該燃料電池を構成する単セルが備える前記水素透過性金属層の同一面内において、前記高温領域と前記低温領域とが形成されている

燃料電池。

【請求項 11】

請求項 10 記載の燃料電池であって、さらに、

冷媒が通過する冷媒流路を備え、

前記水素透過性金属層の同一面内において、前記冷媒が単セル内に流入する流入部近傍に、前記低温領域が形成されている

燃料電池。

【請求項 12】

請求項 10 記載の燃料電池であって、

前記水素透過性金属層の同一面内において、前記燃料電池の平均運転温度との温度差が所定値以上である低温流体が流入する流入部近傍に、前記低温領域が形成されている

燃料電池。

【請求項 13】

請求項 1 ないし 9 いずれか記載の燃料電池であって、

前記燃料電池は、単セルを積層して構成され、

前記燃料電池を構成する各単セルが備える前記水素透過性金属層は、それぞれ、前記燃料電池全体における温度分布状態に応じて、前記高温領域と前記低温領域とが形成されている

燃料電池。

【請求項 14】

請求項 10 ないし 13 いずれか記載の燃料電池であって、

前記水素透過性金属層は、前記燃料電池の外周部近傍に対応する位置に、前記低温領域が形成されている

燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】燃料電池

【技術分野】

【0001】

この発明は、燃料電池に関し、詳しくは、電解質層と共に水素透過性金属層を備える燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、様々な種類の燃料電池が提案されている。例えば、特許文献1には、プロトン伝導性を有する電解質層のアノード側に、パラジウム系金属膜を配設した燃料電池が開示されている。この特許文献1では、電解質膜のアノード側に水素透過性を有する金属膜を設けることによって、十分に精製されていない改質ガスを、燃料ガスとして直接アノードに供給可能としている。

【0003】

【特許文献1】特開平5-299105号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、パラジウム系金属などの水素透過性金属は、特に低温時には水素脆化を起こしやすいという性質を有している。そのため、水素透過性金属層を備える燃料電池では、部分的にであっても温度が低下すると、温度が低下した領域において水素透過性金属層の水素脆化が進行し、電池性能が低下する可能性がある。また、水素透過性金属層を備える燃料電池では、温度が高すぎる場合にも電池性能が低下する可能性がある。特に、水素透過性金属層として異種の水素透過性金属を積層した金属層を用いる場合には、高温時には水素透過性金属の合金化が進行し、電池性能が低下する。このように、水素透過性金属層を備える燃料電池には適した動作温度があり、内部温度がばらつくと、部分的に低温あるいは高温となることによって性能低下を起こす。

【0005】

本発明は、上述した従来の課題を解決するためになされたものであり、水素透過性金属層を備える燃料電池の内部温度がばらつくことに起因する電池性能の低下を防止することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するために、本発明は、プロトン伝導性を有する電解質層の面上に配設されると共に水素透過性金属を備える水素透過性金属層を有する燃料電池であって、

該燃料電池は、高温になる高温部分と、該高温部分よりも低温になる低温部分とを有し

、
前記水素透過性金属層は、前記高温部分に対応する高温領域と、前記低温部分に対応する低温領域とで、組成および／または構成成分の配置状態が異なることを要旨とする。

【0007】

以上のように構成された本発明の燃料電池によれば、燃料電池内部で高温になる高温部分と、高温部分よりも低温になる低温部分とのそれぞれに対応して、水素透過性金属層に設けられた高温領域と低温領域とは、組成および／または構成成分の配置状態が異なるため、燃料電池の内部温度がばらつくことに起因する電池性能の低下を防止することが可能となる。

【0008】

本発明の燃料電池において、

前記水素透過性金属層は、少なくとも前記低温領域では、異種の水素透過性金属から成る層を複数積層して構成され、

前記高温領域における前記組成および／または構成成分の配置状態は、前記低温領域に

比べて、前記高温領域における前記異種の水素透過性金属から成る層間の金属拡散に起因する性能低下を抑制することとしても良い。

【0009】

このような構成とすれば、高温領域の温度が上昇した場合にも、高温領域において、異種の水素透過性金属から成る層間の金属拡散に起因する性能低下が抑えられているため、燃料電池の性能低下を防止することができる。

【0010】

また、本発明の燃料電池において、前記高温領域は、前記低温領域に比べて水素透過量が少ないこととしても良い。

【0011】

このような構成とすれば、高温領域の水素透過量が低温領域よりも少ないため、高温領域では電気化学反応の進行が抑制される。したがって、高温領域の温度上昇が抑えられ、水素透過性金属層における温度分布状態がより均一化されて、温度分布不均一に起因する電池性能低下を抑えることができる。

【0012】

このような本発明の燃料電池において、

前記水素透過性金属層は、5族金属または5族金属を含む合金から成る基材層と、該基材層の少なくともガスが供給される側の面に形成されたパラジウムまたはパラジウム合金からなる被覆層と、を備え、

前記高温領域は、前記低温領域に比べて、前記基材層における5族金属の含有割合が低いこととしても良い。

【0013】

5族金属の含有割合を低くすることで、高温領域における水素透過量を低温領域に比べて少なくすることができる。

【0014】

また、このような燃料電池において、

前記水素透過性金属層は、5族金属または5族金属を含む合金から成る基材層と、該基材層の少なくともガスが供給される側の面に形成されたパラジウムまたはパラジウム合金からなる被覆層と、少なくとも前記高温領域において前記基材層と前記被覆層との間に配設され異種金属の拡散を抑制する拡散抑制層と、を備え、

前記高温領域における金属拡散は、前記低温領域における金属拡散に比べて、前記拡散抑制層によってより強く抑制されることとしても良い。

【0015】

このような構成とすれば、高温領域の温度が上昇して金属拡散が起りやすい温度条件となった場合にも、高温領域において十分に金属拡散が抑制されるため、電池性能の低下を防止できる。また、高温領域において、金属拡散をより強く抑制するように拡散抑制層を設けることで、高温領域は低温領域に比べて水素透過量が少なくなり、温度分布状態が均一化するため、電池性能の低下を防止することができる。

【0016】

また、このような燃料電池において、

前記高温領域は、パラジウムまたはパラジウム合金により均質に形成されており、

前記低温領域は、5族金属または5族金属を含む合金から成る基材層と、該基材層の少なくともガスが供給される側の面に形成されたパラジウムまたはパラジウム合金からなる被覆層と、を備えることとしても良い。

【0017】

このような構成とすれば、パラジウムまたはパラジウム合金により形成された均質な高温領域では、異種金属から成る層間の金属拡散が起らないため、高温領域の温度が上昇して金属拡散が起りやすい温度条件となっても、金属拡散に起因する性能低下が起らない。また、パラジウムまたはパラジウム合金から成る均質な高温領域は、5族金属または5族金属を含む合金から成る基材層を備える低温領域に比べて水素透過量が少ない。し

たがって、温度分布状態を均一化して電池性能の低下を防止することができる。

【0018】

また、このような燃料電池において、

前記水素透過性金属層は、5族金属または5族金属を含む合金から成る基材層と、該基材層の少なくともガスが供給される側の面に形成されたパラジウムまたはパラジウム合金からなる被覆層と、を備え、

前記高温領域は、前記低温領域に比べて、前記被覆層が厚く形成されていることとしても良い。

【0019】

被覆層を構成するパラジウムは、水素透過性金属層を水素が透過する際に、水素分子を解離させる活性を有する。金属拡散により基材層中の5族金属が被覆層内に拡散すると、この水素分子を解離させる活性が低下し、水素透過量が低下する。被覆層を厚く形成することにより、被覆層における基材層との境界近傍に5族金属が拡散しても、被覆層表面では水素分子を解離させる活性を維持することが可能となる。したがって、金属拡散に起因する性能低下を抑えることができる。さらに、被覆層を厚く形成することで、高温領域における水素透過量が少なくなるため、温度分布状態を均一化して電池性能の低下を防止することができる。

【0020】

本発明の燃料電池において、

前記低温領域における前記組成および／または構成成分の配置状態は、前記高温領域に比べて、前記低温領域における低温下での水素脆化を抑制することとしても良い。

【0021】

このような構成とすれば、低温領域が低温となることで水素脆化が進むのを防止することができ、電池性能の低下を抑えることができる。

【0022】

このような燃料電池において、

少なくとも前記低温領域は、水素透過性を示す金属を含有する合金によって形成され、該低温領域は、前記高温領域に比べて、前記水素透過性を示す金属の含有割合が低いこととしても良い。

【0023】

水素透過性を示す金属の含有割合を低くすることで、低温領域を、高温領域よりも水素脆化がより起こりにくい性質とすることができる。

【0024】

本発明の燃料電池において、

該燃料電池を構成する単セルが備える前記水素透過性金属層の同一面内において、前記高温領域と前記低温領域とが形成されていることとしても良い。

【0025】

このような構成とすれば、水素透過性金属層の同一面内における温度分布状態の不均一に起因する電池性能の低下を、効果的に防止することができる。

【0026】

このような燃料電池において、さらに、

冷媒が通過する冷媒流路を備え、

前記水素透過性金属層の同一面内において、前記冷媒が単セル内に流入する流入部近傍に、前記低温領域が形成されていることとしても良い。

【0027】

冷媒の流入部は温度が低下するため、このように低温領域を配置することで、冷媒流入による温度低下に起因する性能低下を防止することができる。

【0028】

あるいは、本発明の燃料電池において、

前記水素透過性金属層の同一面内において、前記燃料電池の平均運転温度との温度差が

所定値以上である低温流体が流入する流入部近傍に、前記低温領域が形成されていることとしても良い。

【0029】

流体流入部の温度を低下させるような低温流体を用いる場合には、低温流体の流入部近傍に低温領域を配置することで、低温流体の流入による温度低下に起因する性能低下を防止することができる。

【0030】

本発明の燃料電池において、

前記燃料電池は、単セルを積層して構成され、

前記燃料電池を構成する各単セルが備える前記水素透過性金属層は、それぞれ、前記燃料電池全体における温度分布状態に応じて、前記高温領域と前記低温領域とが形成されていることとしても良い。

【0031】

このような構成とすれば、燃料電池全体における温度分布状態の不均一に起因する電池性能の低下を、効果的に防止することができる。

【0032】

このような燃料電池において、

前記水素透過性金属層は、前記燃料電池の外周部近傍に対応する位置に、前記低温領域が形成されていることとしても良い。

【0033】

燃料電池の外周部は放熱により温度が低下するため、このような構成とすることで、放熱による温度分布状態の不均一に起因する性能低下を防止できる。

【0034】

本発明は、上記以外の種々の形態で実現可能であり、例えば、本発明の燃料電池を備える燃料電池システムや電源装置、あるいは燃料電池を駆動エネルギー源として搭載する移動体などの形態で実現することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

次に、本発明の実施の形態を実施例に基づいて以下の順序で説明する。

- A. 燃料電池の構成：
- B. 水素透過性金属層 22 の構成：
- C. 水素透過性金属層に関する他の実施例：
- D. 他の温度分布の例：
- E. 変形例：

【0036】

- A. 燃料電池の構成：

図1は、本発明の好適な一実施例である燃料電池を構成する単セル20の構造の概略を表わす断面模式図である。単セル20は、水素透過性金属層22と電解質層21とから成る電解質部23と、電解質層21上に形成される触媒層24と、触媒層24上に配設されるカソード電極25と、ガスセパレータ27、29とを備えている。ガスセパレータ27と水素透過性金属層22との間には、水素を含有する燃料ガスが通過する単セル内燃料ガス流路30が形成されている。また、ガスセパレータ29とカソード電極25との間には、酸素を含有する酸化ガスが通過する単セル内酸化ガス流路32が形成されている。本発明の燃料電池は、図1に示す単セル20を複数積層したスタック構造を有している。隣り合う単セル20間では、隣接するガスセパレータ27と29との間に、冷媒が流れる冷媒流路34が形成される。

【0037】

水素透過性金属層22は、水素透過性を有する金属によって形成される層であり、パラジウム(Pd)またはPd合金により形成することができる。あるいは、バナジウム(V)等の5族金属(Vの他、ニオブ、タンタル等)または5族金属の合金を基材として、少

なくともその一方の面にPdやPd合金層を形成した多層膜とすることができる。この水素透過性金属層22については、後にさらに詳しく説明する。

【0038】

電解質層21は、BaCeO₃、SrCeO₃系のセラミックスプロトン伝導体によって形成することができる。この電解質層21は、水素透過性金属層22上に、上記固体酸化物を生成させつつ成膜させることによって形成される。成膜の方法としては、例えば、物理蒸着(PVD)、化学蒸着(CVD)、スパッタリングなど種々の手法を用いることができる。電解質層21は、緻密な水素透過性金属層22上に成膜されるため、十分な薄膜化が可能となる。したがって、固体酸化物の膜抵抗を低減することができ、従来の固体電解質型燃料電池の運転温度よりも低い温度である約200~600℃程度で燃料電池を運転することができる。

【0039】

触媒層24は、カソードで進行する電気化学反応を促進するために設けられており、白金(Pt)等の貴金属を備える層として形成されている。また、カソード電極25は、多孔質の発泡金属または金属メッシュの板材、あるいは、カーボンフェルトまたはカーボンペーパー等、ガス透過性を有する導電性部材によって形成されるガス拡散電極である。触媒層24は、例えば、カソード電極25の電解質層21と接する面上に、Pt等の触媒金属を担持させることによって形成しても良いし、あるいは、電解質層21上に、触媒金属から成る薄膜を成膜して形成しても良い。

【0040】

ガスセパレータ27、29は、カーボンや金属などの導電性材料で形成されたガス不透過な部材である。なお、ガスセパレータ27、29は、ガスセパレータ29と接するカソード電極25と、同種の材料により形成することが望ましい。ガスセパレータ27、29の表面には、単セル内あるいは単セル間に供給される流体の流路を形成するための所定の凹凸形状が形成されている。

【0041】

燃料電池に供給される燃料ガスとしては、炭化水素系燃料を改質して得られる水素リッチガスを用いても良いし、純度の高い水素ガスを用いても良い。燃料電池に供給される酸化ガスとしては、例えば空気を用いることができる。また、燃料電池に供給される冷媒としては、水などの液体を用いても良いし、空気などの気体を用いることも可能である。本実施例では、燃料ガスとしては約400℃の改質ガスを用い、酸化ガスおよび冷媒としては約25℃の空気を用いている。また、図1に示すように、本実施例の燃料電池では、すべての単セル間に冷媒流路34を設けているが、単セルを所定数積層する毎に冷媒流路34を設けることとしても良い。

【0042】

B. 水素透過性金属層22の構成:

燃料電池が発電する際には電気化学反応に伴って熱が生じるため、既述したように燃料電池内部に冷媒を流通させることによって生じた熱を取り除き、燃料電池の内部温度が上昇しすぎるのを防止している。燃料電池においては、上記冷媒の他、酸化ガスや燃料ガスの流れも、内部温度を不均一にする要因となり得る。本実施例の燃料電池では、このような流体の流れに起因して生じる内部温度の不均一状態に応じて、水素透過性金属層22の構成を定めている。

【0043】

水素透過性金属層22の構成の説明に先立って、燃料電池内での流体の流れと内部温度の分布について説明する。本実施例では、ガスセパレータ27、29がそれぞれの面上に備える凹凸形状は、燃料ガスと酸化ガスと冷媒とのそれぞれを、全体として一定の方向に導く流路を形成する。このような流路は、図1に示すように、例えば互いに平行な複数の溝状流路とすることができるが、流路の形状は、互いに平行な複数の溝状流路に限るものではない。図2は、本実施例の燃料電池における流体の流れの様子を、一つの単セル20について模式的に表わした説明図である。本実施例の燃料電池では、各単セル20におい

て、燃料ガスと酸化ガスとを対向する向きに流すと共に、冷媒は燃料ガスと並行に流している。

【0044】

図3は、本実施例の燃料電池を構成する一つの単セル面における温度分布の様子を表わす説明図である。図の底面は一つの単セル面を表わし、単セル面における温度を単セル面上の対応する位置における高さで表わしている。また、図中、各流体の流れの向きを矢印で示している。図3に示すように、単セル内の温度は、燃料ガスおよび冷媒の入り口部近傍である上流側領域ほど温度が低く、下流側に向かうに従い温度が上昇し、酸化ガスの入り口部近傍でやや温度が低下するように分布する。なお、このような燃料電池内での温度分布の様子は、実験的に測定することが可能であり、また、用いる流体の種類や流速、流体温度、流れ方向、燃料電池を構成する部材の材質などの条件を入力して、シミュレーションにより予測することも可能である。

【0045】

本実施例の燃料電池が備える水素透過性金属層22には、図3に示した温度分布状態に基づいて、低温領域Aおよび高温領域Bが設けられている。水素透過性金属層22における低温領域Aと高温領域Bとの配置は、図3中のセル面上に示されている。図3に示すように、燃料ガスおよび冷媒の上流側に低温領域Aが設けられており、下流側に高温領域Bが設けられている。低温領域Aおよび高温領域Bの配置は、図3に示す温度分布状態に基づいて、所定の温度（例えば400℃）以上になると予測される領域と所定の温度以下になると予測される領域として、設定することができる。

【0046】

図4は、本実施例の水素透過性金属層22の断面の様子を表わす概略構成図である。水素透過性金属層22の低温領域Aは、バナジウム（V）等の5族金属やV合金などの5族金属合金によって形成される基材層と、この基材の両面に設けられてPdやPd合金で形成された被膜層と、を備える三層構造となっている。また、水素透過性金属層22の高温領域Bは、PdあるいはPd合金によって形成されている。

【0047】

以上のように構成された本実施例の燃料電池によれば、燃料電池が発電を行なう際の内部の温度分布に基づいて、水素透過性金属層22において、既述した構成の低温領域Aおよび高温領域Bを設けているため、燃料電池の内部温度がばらつくことに起因する電池性能の低下を防止することができる。ここで、水素透過性金属の中でも、Vなどの5族金属や5族金属合金は、PdやPd合金に比べて水素透過性能に優れている。したがって、5族金属や5族金属合金から成る基材層上に、水素分子を解離する解離活性を有するPdを備える被覆層を設けた低温領域Aの方が、PdやPd合金から成る均質な金属層である高温領域Bよりも、水素透過性金属層全体の水素透過性能を高めることが可能となる。しかしながら、上記三層構造では、基材層と被覆層との間で金属拡散が進行し、水素透過性能が低下する場合がある。このような金属拡散は、高温条件下ほど起こりやすいが、本実施例では、より高温となる高温領域は均質な金属層としているため、高温領域では金属拡散が起こらず、高温下でも安定して水素を透過させることができ、水素透過性金属層の性能を維持することができる。

【0048】

また、本実施例の水素透過性金属層22によれば、上記したように低温領域Aの方が高温領域Bに比べて水素透過性金属層22の水素透過性能が高いため、低温領域Aの方が電気化学反応がより活発に進行する。これにより、高温領域Bの温度上昇は低温領域Aに比べて抑えられ、水素透過性金属層22における温度分布がより均一化され、温度分布不均一に起因する不都合を抑えることができる。

【0049】

C. 水素透過性金属層に関する他の実施例：

C-1. 水素透過性金属層の第2実施例：

図5は、第2実施例としての水素透過性金属層122の断面の様子を表わす概略構成図

である。以下に示す各実施例の水素透過性金属層は、第1実施例と同様の燃料電池において水素透過性金属層22に代えて用いられ、水素透過性金属層22と同様の位置に、低温領域Aおよび高温領域Bを備えている。図5に示すように、水素透過性金属層122は、全体が、基材層と被膜層からなる三層構造を有しており、高温領域Bは、低温領域Aよりも被膜層が厚く形成されている。本実施例では、低温領域Aの被膜層は厚さ $0.1\mu\text{m}$ のPd層とし、高温領域Bの被膜層は厚さ $3\mu\text{m}$ のPd層としている。

【0050】

このように被膜層を厚く形成することにより、高温領域Bにおける金属拡散に起因する電池性能の低下を抑えることができる。金属拡散は、高温ほど起こりやすく、主に基材層の5族金属が被膜層中に拡散する形で進行し、これによって被膜層のPdが水素分子を解離する解離活性が低下する。高温領域Bにおいて被膜層を十分に厚く（例えば数 μm 以上）形成すれば、被膜層において実際に解離活性を示す単セル内燃料ガス流路30側の表面にまで5族金属が拡散するのを防止し、電池性能を維持することができる。

【0051】

また、第2実施例によれば、高温領域Bにおいては、水素を透過させる活性が低い被覆層（Pd層）がより厚く、水素を透過させる活性がより高い基材層（5族金属層）がより薄いため、水素を透過させる性能が低温領域Aに比べて低くなる。したがって、高温領域Bでは、低温領域Aに比べて電気化学反応の進行が抑えられ、温度が上昇しすぎるのが抑えられるため、燃料電池内における温度分布のばらつきを抑えることができる。なお、図5では、低温領域Aと高温領域Bとの境界で各層の厚みが変化することとしたが、低温領域Aから高温領域Bに向かって、次第に各層の厚みが変化することとしても良い。

【0052】

C-2. 水素透過性金属層の第3実施例:

図6は、第3実施例としての水素透過性金属層222の断面の様子を表わす概略構成図である。図6に示すように、水素透過性金属層222は、全体に、基材層と、その両面に配設された被膜層とが設けられており、高温領域Bは、さらに、基材層と被膜層との間に拡散抑制層35を備えている。拡散抑制層35としては、例えば、ニッケルやコバルトを薄膜化した金属や、セラミックスの薄膜を用いることができる。このような拡散抑制層35を設けることにより、基材層と被膜層との間の金属拡散を抑制することができる。第3実施例では、高温領域Bにおいて拡散抑制層35を設けているため、高温時により起こりやすい金属拡散を効果的に抑え、電池性能の低下を防止することができる。さらに、拡散抑制層35を設けることで、高温領域Bにおける水素透過性能が抑制されるため、高温領域Bでは電気化学反応の進行が抑えられ、燃料電池内における温度分布のばらつきを抑えることができる。

【0053】

図7は、第3実施例の変形例としての水素透過性金属層322の断面の様子を表わす概略構成図である。図7に示すように、水素透過性金属層322は、全体に、基材層と、その両面に配設された被膜層と、基材層と被膜層との間に配設された拡散抑制層と、を備えている。ここで、水素透過性金属層322では、高温領域Bにおいては水素透過性金属層222と同様に、基材層と被覆層との間にわたって連続して形成される拡散抑制層35が設けられているが、低温領域Aでは、非連続的に形成される（例えば互いに分離して複数の島状に形成される）拡散抑制層335が設けられている。このような場合にも、高温領域Bの方が低温領域Aよりも金属拡散を防止する効果が高く、水素透過性能もより抑制されるため、第3実施例と同様の効果を得ることができる。

【0054】

あるいは、低温領域Aと高温領域Bとの両方において、拡散抑制層を非連続的に設けることとしても良い。特に、プロトン伝導性を有しない材料あるいはプロトン伝導性が極めて低い材料により拡散抑制層を形成する場合には、拡散抑制層を非連続的に形成することが好ましい。この場合には、低温領域Aの方が高温領域Bに比べて拡散抑制層が形成される面積の割合を高くすることで、同様の効果を得ることができる。また、拡散抑制層を連

続的にあるいは非連続的に設ける場合に、低温領域Aに比べて高温領域Bの方が拡散抑制層をより厚く形成することとしても良い。

【0055】

C-3. 水素透過性金属層の第4実施例：

図8は、第4実施例の変形例としての水素透過性金属層422の断面の様子を表わす概略構成図である。図8に示すように、水素透過性金属層422は、全体に、基材層と、その両面に配設された被膜層と、を備えている。ここで、水素透過性金属層422では、高温領域Bの基材層はV合金によって形成されており、低温領域Aの基材層は純度の高いVによって形成されている。このような構成とすれば、高温領域Bは低温領域Aに比べてVの含有割合が低く、水素透過性能がより低くなるため、発熱が抑えられて燃料電池内における温度分布のばらつきを抑えることができる。なお、低温領域Aにおける基材層もV合金によって形成し、高温領域Bが備える基材層の方が合金中のVの割合がより低い構成としても良い。高温領域Bにおける基材層中の5族金属の含有割合が、低温領域Aにおける基材層中の5族金属の含有割合よりも低ければ、同様の効果を得ることができる。被覆層において、低温領域Aに比べて高温領域BにおけるPd含有割合を低くしても、同様の効果が得られるが、水素透過性能に寄与する度合いが大きい基材層におけるV含有割合を異ならせることで、温度分布のばらつきを抑える効果をより大きくすることができる。

【0056】

C-4. 水素透過性金属層の第5実施例：

図9は、第5実施例の変形例としての水素透過性金属層522の断面の様子を表わす概略構成図である。図9に示すように、水素透過性金属層522は、Pd合金からなる低温領域Aと、Pdによって形成される高温領域Bとを備えている。このような構成とすれば、低温領域Aは高温領域Bに比べて水素脆化を起こすPdの含有割合が低いため、低温領域Aは高温領域Bに比べて低温条件下での水素脆化が起こり難い。したがって、燃料電池内の温度分布がばらついても、低温領域Aで水素脆化が進行するのが抑えられ、燃料電池の性能が低下するのを防止することができる。

【0057】

同様の効果は、低温領域Aを、高温領域Bに比べて水素透過性金属の含有割合が低くなるように形成することにより得られる。例えば、既述した基材層と被覆層とを備える水素透過性金属層において、基材層における5族金属の含有割合を低温領域Aの方が高温領域Bよりも低くする、あるいは、被覆層におけるPdの含有割合を低温領域Aの方が高温領域Bよりも低くすることによって、低温領域Aの水素脆化を抑える同様の効果が得られる。

【0058】

なお、このように水素透過性金属の含有割合を異ならせることは、燃料電池の内部温度のばらつきに起因する性能低下を防止する上で、見かけ上2種類の効果を示すと考えられる場合がある。すなわち、第4実施例に示したように、高温領域Bにおける水素透過性金属の含有割合を低くすることで、高温領域Bにおける発熱を抑えることができると考えられる。また、第5実施例に示したように、低温領域Aにおける水素透過性金属の含有割合を低くすることで、低温領域Aにおいて低温時に水素脆化が進行するのを抑えることができると考えられる。しかしながら、実際には、燃料電池の温度などの条件や用いる水素透過性金属の種類などの条件に応じて、所定の効果が顕著に現われることになる。したがって、用いるシステムの条件に応じて、低温領域Aおよび高温領域Bにおける水素透過性金属の含有割合を定めることにより、燃料電池の内部温度のばらつきに起因する性能低下を抑える効果を最適化することが可能となる。

【0059】

同様に、図4に示した第1実施例の水素透過性金属層22において、低温領域Aと高温領域Bの構成を逆にすれば、水素脆化がより起こりやすいVを高温領域Bだけで用いることにより、水素脆化に起因する性能低下を防止することができる。このように、水素透過性金属層の組成および／または構成成分の配置状態を異ならせることで、複数の効果

を示す場合には、燃料電池内における具体的な条件に応じて、組成および／または構成成分の配置状態を決定すればよい。高温条件下での金属拡散防止効果、低温条件下での水素脆化防止、水素透過性能の抑制などの効果によって得られる全体的な効果を考慮して、水素透過性金属層の組成および／または構成成分の配置状態を決定することで、より効果的に内部温度のばらつきに起因する性能低下を防止することができる。

【0060】

なお、既述した実施例では、水素透過性金属層において低温領域Aおよび高温領域Bを設けることとしたが、水素透過性金属層を3以上の領域に分割し、1以上の中温領域をさらに設けることとしても良い。この場合には、低温領域Aから中温領域、さらに高温領域Bへと、段階的に水素透過性金属層の組成および／または構成成分の配置状態を変化させればよい。あるいは、水素透過性金属層の組成および／または構成成分の配置状態を、段階的に変化させるのに代えて、温度分布状態の変化に合わせて無段階的に徐々に変化させることとしても良い。また、既述した実施例の構成を複数組み合わせることとしても良い。

【0061】

D. 他の温度分布の例:

図2および図3に示したように、既述した実施例では、所定の単セル面上において、燃料ガスおよび冷媒は同一方向に流し、酸化ガスはこれらと対向する向きに流したが、流体の流れ方向はこれに限るものではなく、流体の流れ方向によって、燃料電池内での温度分布状態は変わる。図10は、異なる流体流れ方向を採用したときの単セル上での温度分布状態の一例を表わす説明図である。図10では、燃料ガスの流れ方向に対向するように、酸化ガスおよび冷媒を流している。このような場合には、燃料ガスの流入部近傍において最も温度は高くなり、下流側ほど温度は低下する。すなわち、温度が低い酸化ガスおよび冷媒が流入する流入部近傍が最も温度が低くなる。したがって、図10に示すように、燃料ガスの流入部近傍に高温領域Bを設け、この高温領域Bよりも燃料ガス流れの下流側に低温領域Aを配置し、既述した実施例で示した水素透過性金属層の構成を採用すれば、同様の効果が得られる。なお、燃料電池に供給する燃料ガスは酸化ガスに比べて温度が高いため、図10では、図3における酸化ガスの流入部付近のように、燃料ガスの流入部付近で温度が大きく低下することはない。燃料電池の平均運転温度との温度差が所定値以上であって、燃料電池の内部温度の低下を引き起こすような低温流体の流入部付近には、低温領域を設ければよい。

【0062】

図11は、さらに異なる流体流れ方向を採用したときの単セル上での温度分布状態の一例を表わす説明図である。図11では、燃料ガスと酸化ガスとを同じ方向に流すと共に、冷媒はこれらと直交する向きに流している。このような場合には、燃料ガスおよび酸化ガスの流れ方向については、これらのガスは燃料電池の内部温度よりも低温であるため、セル面の中程よりも下流側の温度がより高くなる。また、冷媒の流れ方向については、冷媒の流入部近傍において最も温度は低くなる。したがって、図11に示すように、酸化ガスの流れ方向下流側であって、冷媒の流れ方向の下流側の領域を高温領域Bとし、これ以外の領域を低温領域Aとして、既述した実施例で示した水素透過性金属層の構成を採用すれば、同様の効果が得られる。

【0063】

図12は、さらに異なる流体流れ方向を採用したときの単セル上での温度分布状態の一例を表わす説明図である。図12では、燃料ガスと酸化ガスとを同じ方向に流すと共に、冷媒はこれらと対向する向きに流している。このような場合には、燃料ガスおよび酸化ガスの流れ方向については、これらのガスは燃料電池の内部温度よりも低温であるため、セル面の中程よりも下流側の温度がより高くなる。また、冷媒の流れ方向については、冷媒の流入部近傍において最も温度は低くなる。したがって、図11に示すように、各流体の流入部近傍の領域を低温領域Aとし、これ以外の領域を高温領域Bとして、既述した実施例で示した水素透過性金属層の構成を採用すれば、同様の効果が得られる。

【0064】

一般に、温度の低い流体の流入部付近は温度が低下するため、低温の流体、例えば冷媒および／または酸化ガスの流入部付近に低温領域Aを設ければよい。また、燃料ガスとして、改質器から排出された改質ガスに代えて、より低い温度の水素ガスを供給する場合には、燃料ガスの上流側領域の温度はさらに低下し、低温領域は燃料ガスの流入部近傍からさらに広がる。また、複数の冷媒を用いて複数の冷却系統を設けることとしても良く、この場合にも、各流体温度や各流体における熱交換の効率によって、燃料電池内部温度のばらつきは変化する。その他、燃料ガス、酸化ガスおよび冷媒を一方向に流す構成構成に代えて、流れの向きが途中で変更されるように流路を形成するなど、異なる構成としても良く、流体の流れ条件を設定すれば、内部温度の分布状態を予め予測し、あるいは実験的に調べることができる。

【0065】

図3および図10～図12に基づいて、単セル面における温度分布状態のばらつきについて説明したが、単セルを複数積層したスタック構造を有する燃料電池では、単セルの積層方向を含めたスタック構造全体の温度分布状態を考慮して、各水素透過性金属層において低温領域Aおよび高温領域Bを設けることが望ましい。

【0066】

例えば、燃料電池内の温度分布状態が、供給される流体の影響のみを受けると仮定したときに、各単セルにおける温度分布状態が図3に示した状態であるならば、スタック構造を構成するすべての単セルにおいて、図3に示したように低温領域Aおよび高温領域Bを設ければよい。図13は、このような単セルを積層して形成したスタック構造全体において、水素透過性金属層が低温領域Aとなっている低温部分A1と、水素透過性金属層が高温領域Bとなっている高温部分B1の配置を示す説明図である。また、スタック構造は、外周部ほど放熱により低温になるという一般的な性質を有している。図14は、スタック構造全体において、放熱のみを考慮したときに所定の温度以下となる低温部分A2と、所定の温度以上になる高温部分B2の配置を示す説明図である。したがって、より十分な効果を得るには、図13に示したガス流れに基づく温度分布状態と、図14に示した放熱に基づく温度分布状態とを組み合わせるなど、考えられる条件による影響を組み合わせ得られるスタック構造全体の温度分布状態に基づいて、各単セルが備える水素透過性金属層において、低温領域Aおよび高温領域Bの配置を設定することが望ましい。さらに、燃料電池の内部温度は、燃料電池が設置された環境における温度分布状態の影響を受ける。例えば燃料電池の近傍に所定の高温装置を配置する場合には、この高温装置に近い側ほど燃料電池の内部温度は高くなる。このように、燃料電池内部の温度分布状態に影響する種々の要因を合わせて考慮して低温領域Aおよび高温領域Bの配置を設定することで、効果を高めることができる。なお、このようにスタック構造全体の温度分布状態に基づいて、各単セルが備える水素透過性金属層における低温領域Aおよび高温領域Bの配置を設定したときに、スタック構造の一部では、水素透過性金属層全体が低温領域Aとなっていたり、あるいは高温領域Bとなっていたりも良い。

【0067】

E. 変形例:

なお、この発明は上記の実施例や実施形態に限られるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の態様において実施することが可能であり、例えば次のような変形も可能である。

【0068】

E1. 変形例1:

図4～図8に示した既述した水素透過性金属層では、5族金属からなる基材層と、Pdを含む被覆層を設ける場合には、基材層の両面に被覆層を形成したが、ガス流路側(図1では単セル内燃料ガス流路30側)の面にのみ被覆層を形成することとしても良い。また、水素透過性金属層と電解質層21との間には、必要に応じて、貴金属系の触媒層をさらに設けることとしても良い。また、水素透過性金属層を、セラミックスなどの基材上に形

成することとし、水素透過性金属層とガスセパレータ 27 との間に、上記セラミックスなどの基材からなる層がさらに配設される構造としても良い。

【0069】

E2. 変形例 2:

図 1 に示した単セル 20 では、電解質層 21 のアノード側に水素透過性金属層 22 を配設したが、アノード側の配置とカソード側の配置とを入れ替えることとしても良い。すなわち、電解質層 21 のカソード側に、既述した実施例のいずれかの水素透過性金属層を配設し、電解質層 21 のアノード側に、触媒層 24 およびカソード電極 25 と同様のアノード電極を配設すればよい。この場合には、水素透過性金属層のカソード側にはさらに触媒層を設けることとしても良い。

【0070】

さらに、電解質層と水素透過性金属層とを備える電解質部において、電解質層および／または水素透過性金属層を、複数備えることとしても良い。図 15 は、5 層構造を有する電解質部 623 を備える単セル 620 の構成の概略を現わす断面模式図である。電解質部 623 は、5 族金属あるいは 5 族金属合金で形成された基材層 640 と、基材層 640 の両面に成膜されて電解質層 21 と同様の固体酸化物からなる電解質層 621, 626 と、さらにそれらの外面に設けられた Pd あるいは Pd 合金からなる被覆層 641, 642 と、を備えている。このような場合にも、本発明を適用することで同様の効果を得ることができる。例えば、低温領域 A と高温領域 B とで、基材層 640 や被覆層 641, 642 における水素透過性金属層の含有割合を異ならせることとすればよい。

【0071】

また、図 15 に示した構造においても種々の変形が可能であり、例えば、被覆層 641, 642 の一方または双方を省略してもよい。被覆層を設けない場合には、電解質部におけるガス流路側の面に触媒層を設けると共に、さらにその外側に、ガスセパレータと接するように、多孔質体からなる電極部材を配設すればよい。

【0072】

あるいは、図 15 に示した構造において、電解質層 621, 626 の一方を省略しても良い。電解質層 621, 626 の一方を省略して基材層 640 といずれかの被覆層とを接触させる場合には、既述した拡散抑制層を設けることとし、低温領域 A と高温領域 B とで第 3 実施例のように拡散抑制層の配設パターンを異ならせることとすればよい。あるいは、第 1 実施例のように、高温領域 B については、基材層 640 と被覆層の 2 層に代えて均質な Pd あるいは Pd 合金層を設けることとすればよい。

【0073】

E3. 変形例 3:

また、燃料電池は固体電解質型燃料電池以外の種類であっても良く、電解質層がプロトン伝導性を有しており、電解質層と接合する水素透過性金属層を備えていれば、本発明を適用することが可能である。例えば、固体高分子型燃料電池とすることができる。固体高分子膜の両面に緻密な水素透過性金属層を設けた燃料電池とすれば、水素透過性金属層によって固体高分子膜の水分を保持することによって、従来の固体高分子型燃料電池よりも高い動作温度を実現可能となる。あるいは、固体高分子膜に代えて、ヘテロポリ酸系や含水 β アルミナ系などセラミック、ガラス、アルミナ系に水分を含ませた膜を電解質層として用いることとしても良い。このような場合にも、本発明を適用し、低温領域 A と高温領域 B とにおいて、水素透過性金属層における組成および／または構成成分の配置状態を異ならせることとすればよい。

【図面の簡単な説明】

【0074】

【図 1】単セル 20 の構造の概略を表わす断面模式図である。

【図 2】燃料電池における流体の流れの様子を、一つの単セル 20 について表わした説明図である。

【図 3】本実施例の燃料電池を構成する一つの単セル面における温度分布の様子を表

わす説明図である。

【図4】本実施例の水素透過性金属層22の断面の様子を表わす概略構成図である。

【図5】水素透過性金属層122の断面の様子を表わす概略構成図である。

【図6】水素透過性金属層222の断面の様子を表わす概略構成図である。

【図7】水素透過性金属層322の断面の様子を表わす概略構成図である。

【図8】水素透過性金属層422の断面の様子を表わす概略構成図である。

【図9】水素透過性金属層522の断面の様子を表わす概略構成図である。

【図10】一つの単セル面における温度分布の様子を表わす説明図である。

【図11】一つの単セル面における温度分布の様子を表わす説明図である。

【図12】一つの単セル面における温度分布の様子を表わす説明図である。

【図13】スタック構造全体において、低温部分A1と高温部分B1の配置を示す説明図である。

【図14】スタック構造全体において、低温部分A2と高温部分B2の配置を示す説明図である。

【図15】単セル620の構造の概略を表わす断面模式図である。

【符号の説明】

【0075】

20, 620…単セル

21…電解質層

22…水素透過性金属層

23…電解質部

24…触媒層

25…カソード電極

27, 29…ガスセパレータ

30…単セル内燃料ガス流路

32…単セル内酸化ガス流路

34…冷媒流路

35, 335…拡散抑制層

122, 222, 322, 422, 522…水素透過性金属層

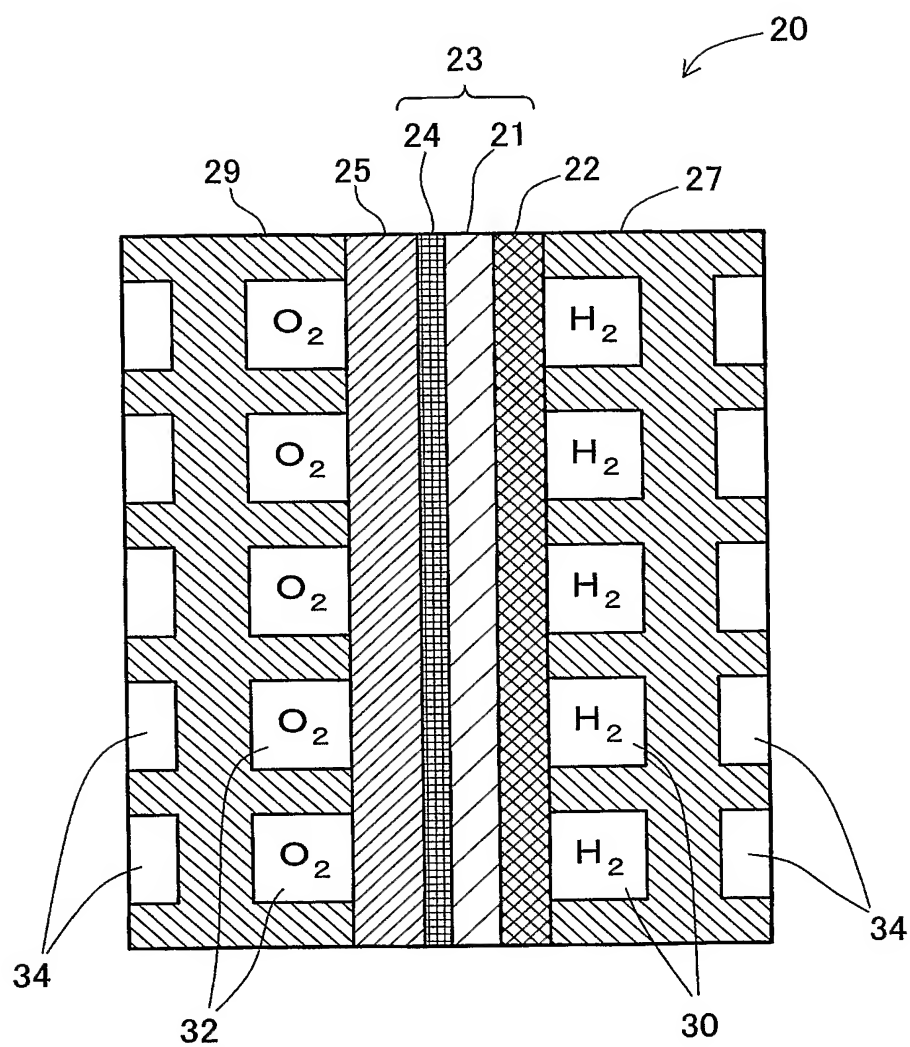
621, 626…電解質層

623…電解質部

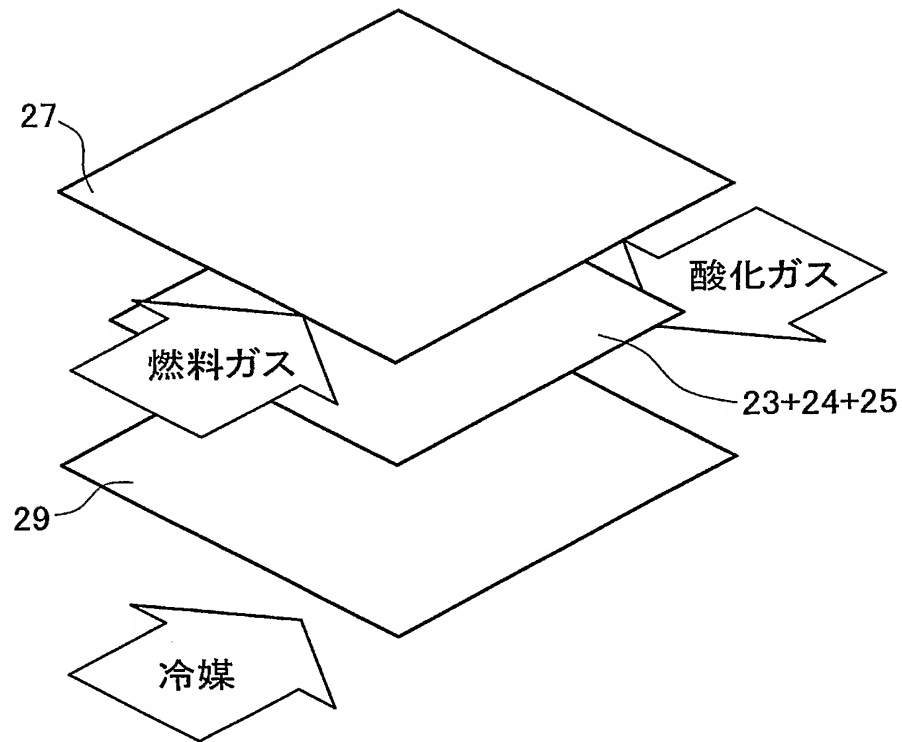
640…基材層

641, 642…被覆層

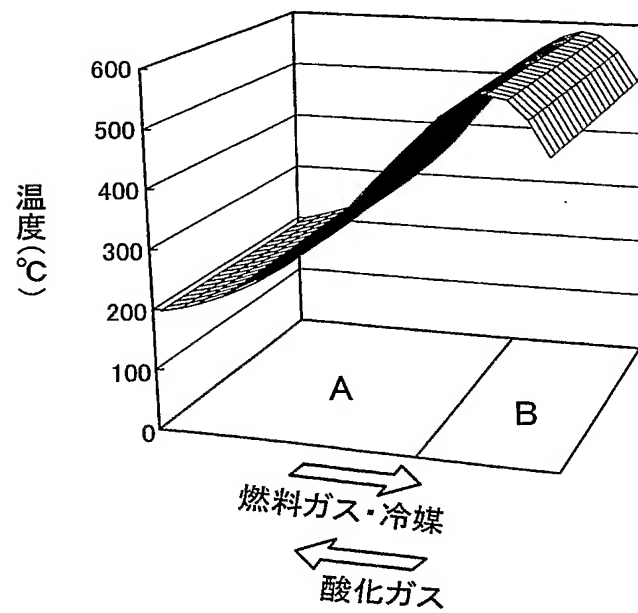
【書類名】 図面
【図 1】



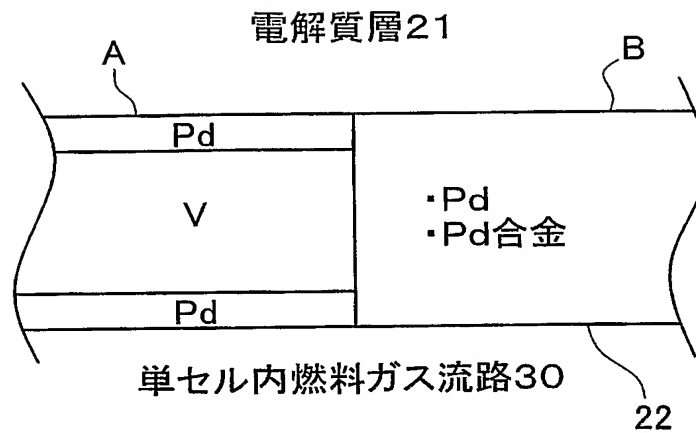
【図 2】



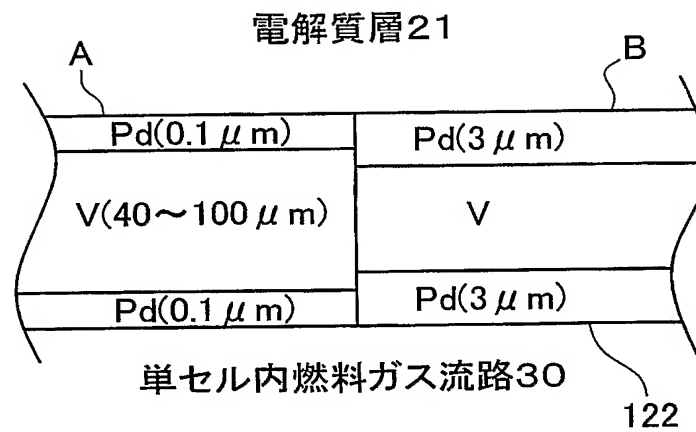
【図 3】



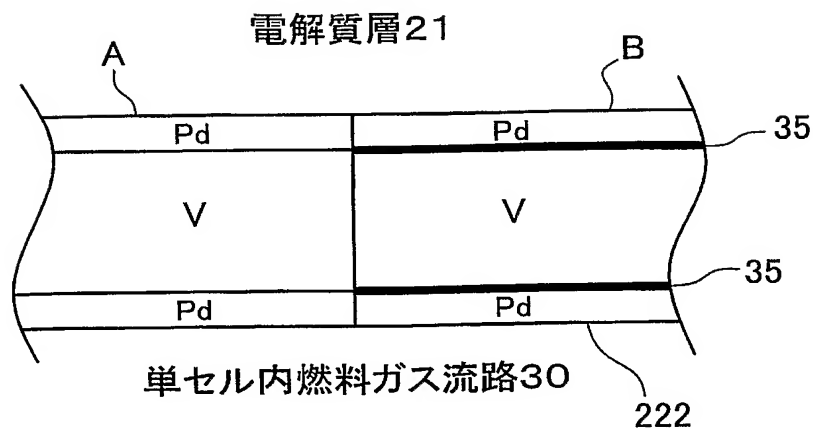
【図 4】



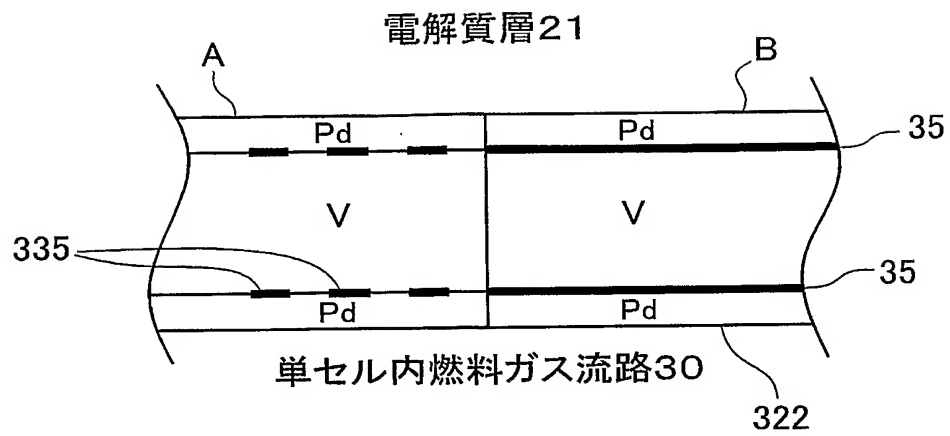
【図 5】



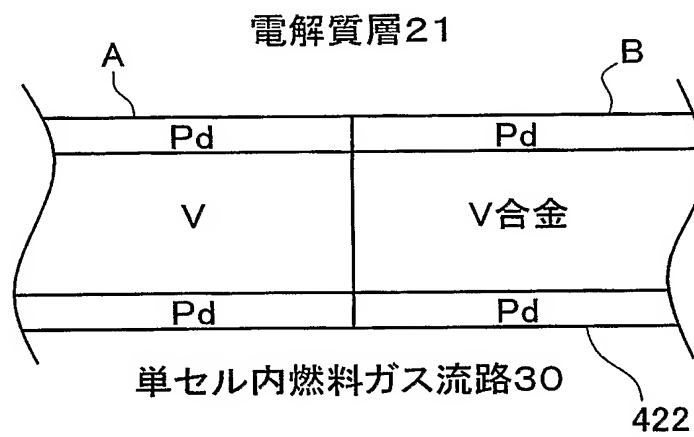
【図 6】



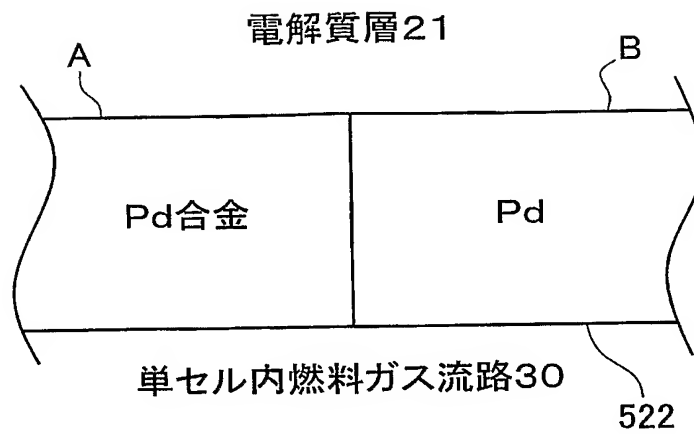
【図 7】



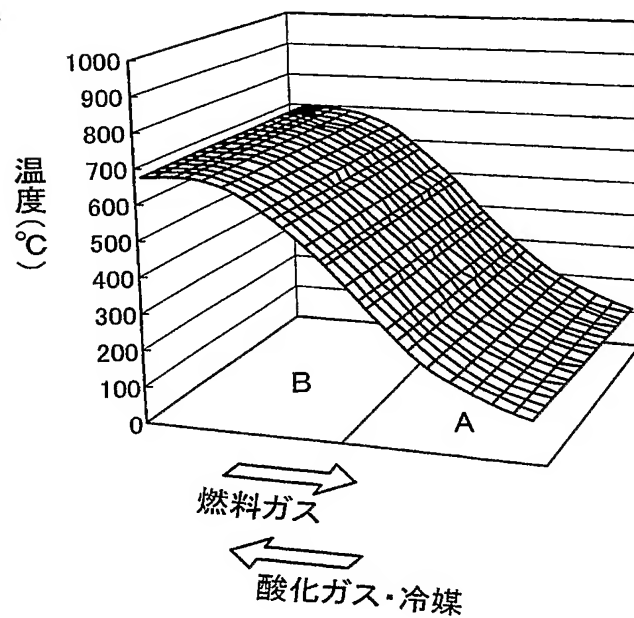
【図 8】



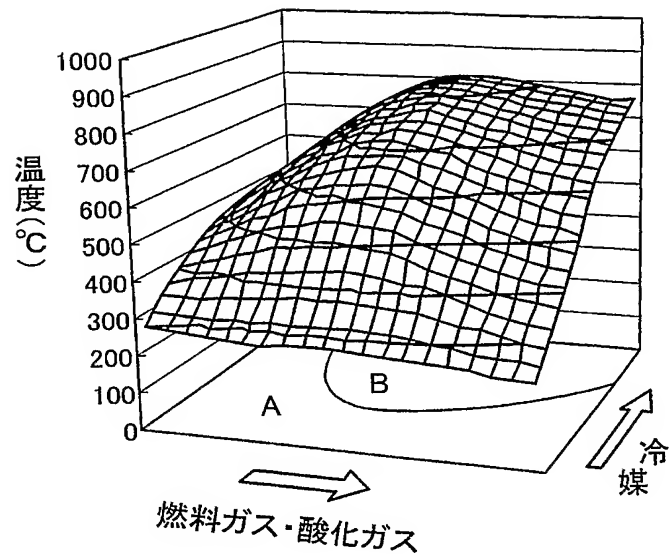
【図 9】



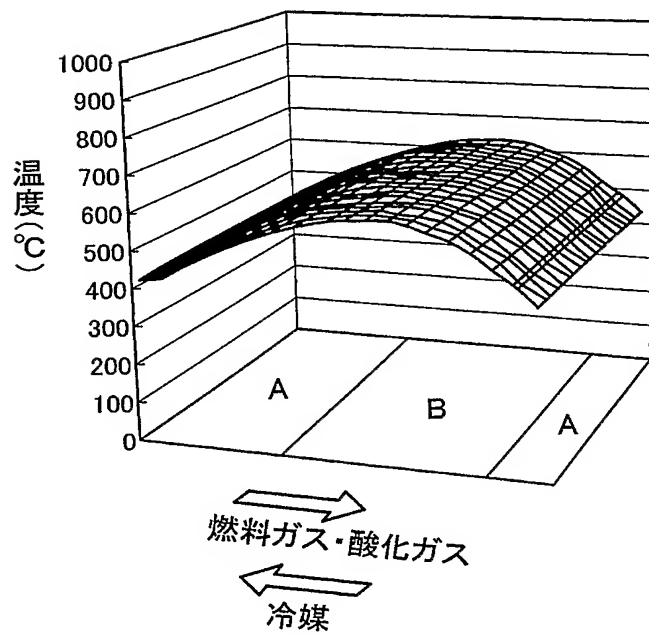
【図 10】



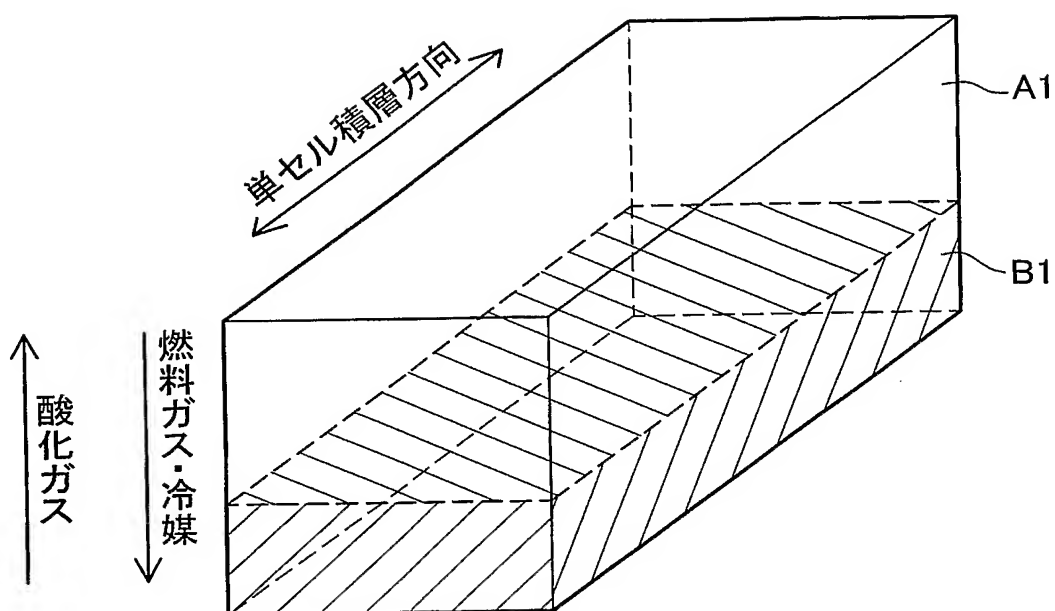
【図 11】



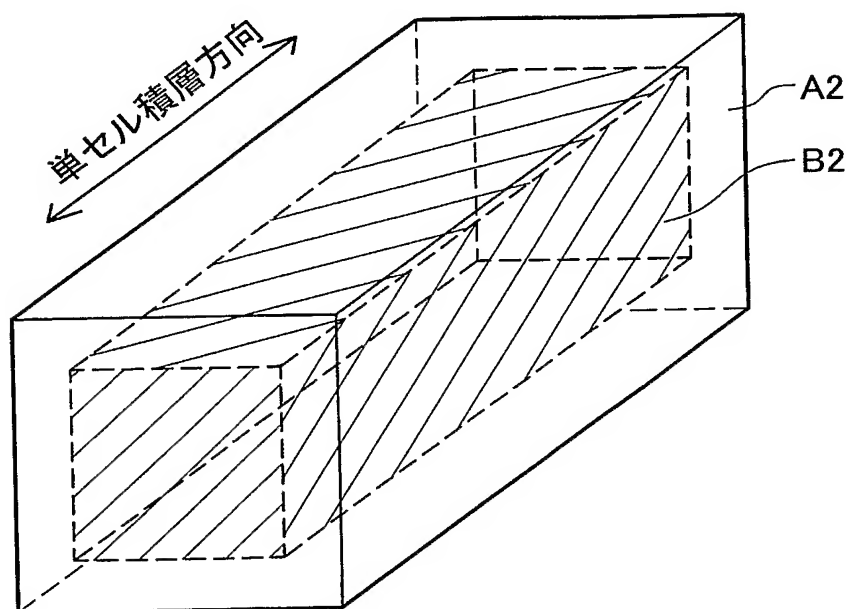
【図 12】



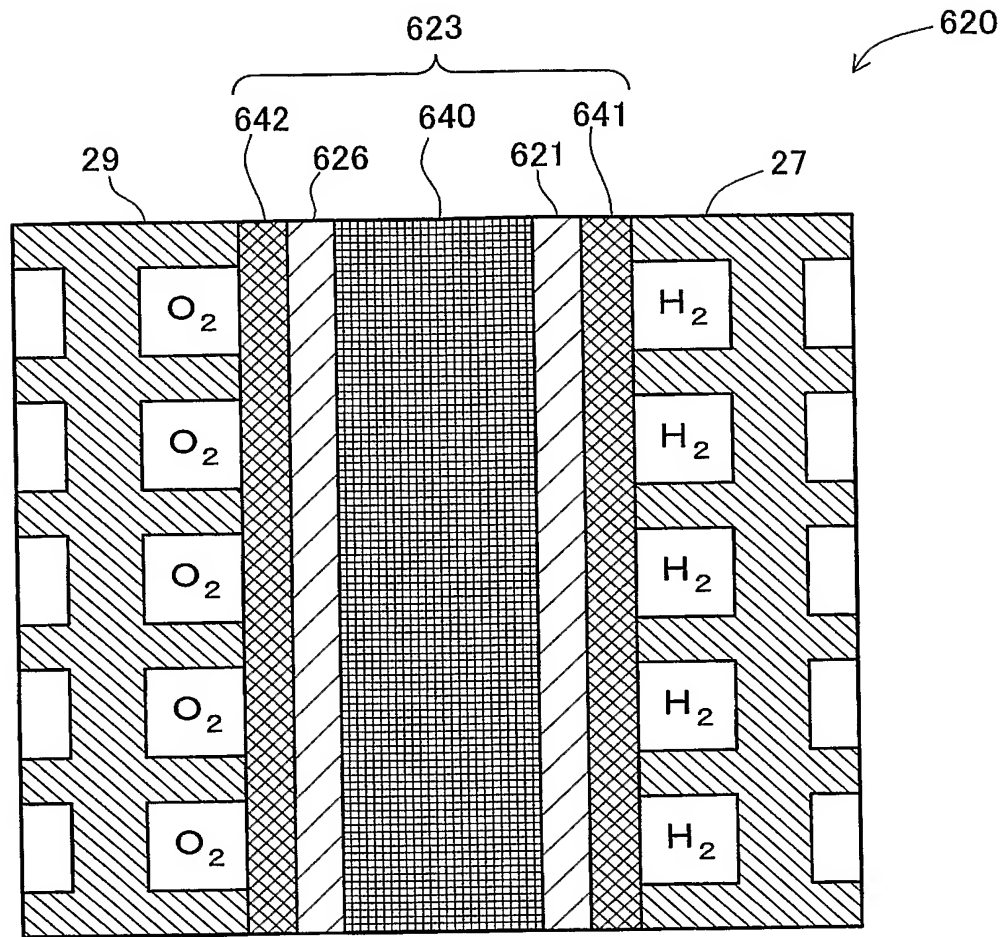
【図 13】



【図 14】



【図 15】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水素透過性金属層を備える燃料電池の内部温度がばらつくことに起因する電池性能の低下を防止する。

【解決手段】 プロトン伝導性を有する電解質層の面上に配設されると共に水素透過性金属を備える水素透過性金属層を有する燃料電池において、燃料電池は、高温になる高温部分と、この高温部分よりも低温になる低温部分とを有している。ここで、水素透過性金属層は、低温部分に対応する低温領域Aと、高温部分に対応する高温領域Bとを有している。低温領域Aと高温領域Bとは、組成および／または構成成分の配置状態が異なる。

【選択図】 図 3

特願 2 0 0 3 - 4 2 7 0 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 2 0 7]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

新規登録

愛知県豊田市トヨタ町1番地

トヨタ自動車株式会社